

## PURIFICATION FILTER FOR COLLECTING FINE PARTICLE

Patent Number: JP61149222  
Publication date: 1986-07-07  
Inventor(s): SUZAKI TORU  
Applicant(s): TOYOTA MOTOR CORP  
Requested Patent: ☐ JP61149222  
Application Number: JP19840271575 19841221  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B01D39/20; B01J23/58  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To effectively regenerate a filter by enhancing the combustion rate of a particulate at low temp., by supporting a catalyst consisting of palladium or rhodium and alkali metal oxide by a ceramic filter substrate.

**CONSTITUTION:** A filter substrate is formed by using ceramics such as cordierite, mullite or spinel. 27-35/cm<sup>2</sup> of exhaust gas passages are pref. formed and a support layer of alumina is pref. formed to the surface of said substrate. A catalyst based on palladium or rhodium and alkali metal oxide is supported by said support layer. This catalyst is constituted of 0.1-5g of palladium, 0.1-5g of rhodium and 5-25g of alkali metal oxide per 1l of the apparent volume of the filter substrate.

Data supplied from the **esp@cenet** database - 12

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-149222

⑪ Int. Cl.<sup>1</sup> 識別記号 序内整理番号 ⑬ 公開 昭和61年(1986)7月7日  
 B 01 D 39/20 D-8314-4D  
 B 01 J 23/58 7059-4G  
 F 01 N 3/02 Z-7031-3G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 微粒子捕集浄化フィルタ

⑮ 特 願 昭59-271575

⑯ 出 願 昭59(1984)12月21日

⑰ 発 明 者 須 崎 徹 豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
 ⑱ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 豊田市トヨタ町1番地  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 大 川 宏 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

微粒子捕集浄化フィルタ

2. 特許請求の範囲

(1) セラミックス製のフィルタ基体と、

該フィルタ基体の表面に担持された触媒とからなり、エンジンの排気ガス中に含まれるバティキュレート捕集する微粒子捕集浄化フィルタにおいて、

該触媒は、パラジウム、ロジウムのうち少なくとも一種類と、アルカリ金属のなかから選ばれる少なくとも一種類の金属の酸化物とを主要成分として構成されていることを特徴とする微粒子捕集浄化フィルタ。

(2) 触媒は、フィルタ基体のみかけの体積1リットルに対し、0.1～5gのパラジウムと、0.1～5gのロジウムと、5～25gのアルカリ金属の酸化物とから構成されている特許請求の範囲第1項記載の微粒子捕集浄化フィルタ。

(3) フィルタ基体表面は多孔質のセラミックス

担持層を具備している特許請求の範囲第1項記載の微粒子捕集浄化フィルタ。

(4) 多孔質セラミック被覆層はγ-アルミナから形成されている特許請求の範囲第3項記載の微粒子捕集浄化フィルタ。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、ディーゼルエンジン等の排気ガス中に含まれるバティキュレート(カーボンを主体とする微粒子)を捕集して排気ガスを浄化する微粒子捕集浄化フィルタに関し、詳しくは再利用のために着火により該バティキュレートを燃焼除去させる微粒子捕集浄化フィルタに関する。

[従来の技術]

バティキュレートを捕集して排気ガスを浄化する微粒子捕集浄化フィルタとしては、従来よりバティキュレート捕集性に優れたセラミック製のハニカム構造体(ハニカムフィルタ)、あるいは三次元多孔構造を有したフォームフィルタ等が知られている。これらの微粒子捕集浄化フィルタでは、

車両の走行距離が増大するにつれてバティキュレートが排気通路へ堆積しフィルタの目詰まりが生じる、そのため圧力損失が次第に増加してエンジンの出力低下を招くようになる。しかしながらこのバティキュレートは、そのほとんどがカーボン粒子であるために、高温に加熱すれば燃焼させて除去することができ、これにより微粒子捕集浄化フィルタの再生が可能である。

そこでこの微粒子捕集浄化フィルタを再生させるために、バーナ、電気ヒータ等の外部着火手段を用いてバティキュレートを燃焼する方法等が開発されている。このようなバティキュレートを燃焼させる方法では、バティキュレートの燃焼をより確実にするために微粒子捕集浄化フィルタのフィルタ基体に触媒を担持させることが有効である。

この触媒としては、従来より特開昭55-24597月公報に開示されているパラジウム触媒、ロジウム触媒あるいは特開昭57-24640月公報に開示されている貴金属-クロム触媒、特開昭58-109136月公報や特開昭58-10

- 3 -

して構成されていることを特徴とするものである。

本発明の微粒子捕集浄化フィルタのフィルタ基体は、排気ガスが通る排気ガス通路を有し、従来と同様に熱衝撃性に強いコージェライト、ムライト、スピネル等のセラミックスから作製することができる。排気ガス通路は一平方センチメートルあたり27〜35個形成されていることが好ましい。フィルタ基体の形状は、一端面で市松状に開口し他端面で閉塞された排気ガス導入用の排気ガス通路と、該他端面で市松状に開口し、該一端面で閉塞された排気ガス排出用の排気ガス通路とを互いちがいに隣合うように有するハニカム形状のもの、あるいは三次元網目構造を有したフォーム状のもの等があり、どちらも使用できるがこれに限定されるものではない。フォーム状のフィルタ基体は、軟質ポリウレタンフォームにセラミックススラリーを付着させ、これを焼成することにより、該軟質ポリウレタンフォームを炭化除去したものを用いることができる。

上記フィルタ基体の表面には多孔質のセラミッ

- 5 -

9139月公報に開示されている銅、ニッケル、マンガン、バナジウム触媒等が知られている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記した触媒はバティキュレートの着火性を向上させるものの、バティキュレートは本来燃えにくい性質をもつため、必ずしも十分に燃焼せず、バティキュレートの燃え残りが生じることがあった。そのため圧力損失が次第に上昇しがちであった。本発明はこの問題点を解決するためのものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の微粒子捕集浄化フィルタは、セラミックス製のフィルタ基体と、

該フィルタ基体の表面に担持された触媒とからなり、エンジンの排気ガス中に含まれるバティキュレートを捕集する微粒子捕集浄化フィルタにおいて、

該触媒は、パラジウム、ロジウムのうち少なくとも一種類と、アルカリ金属のなかから選ばれる少なくとも一種類の金属の酸化物とを主要成分と

- 4 -

クス担持層が形成されることが望ましい。この担持層は捕集性能の向上、あるいは捕集されたバティキュレートの再燃防止などを目的とするものであり、アルミナ、チタニア、マグネシア、シリカ等から種々選択できるが、特にγ-アルミナから作製することが望ましい。

本発明の微粒子捕集浄化フィルタは、上記フィルタ基体に直接、あるいはフィルタ基体表面に設けられた多孔質セラミックス担持層に、触媒が担持されている。そして本発明の最大の特色はこの触媒にある。

この触媒は、パラジウム、ロジウムのうち少なくとも一種類と、アルカリ金属のなかから選ばれる少なくとも一種類の金属の酸化物とを主要成分として構成されている。アルカリ金属としては一般にリチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、フランシウム(Fr)を用いる。アルカリ金属の酸化物としては、酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)、酸化ナトリウム(Na<sub>2</sub>O)、酸化カリ

- 6 -

ウム ( $K_2O$ )、酸化バリウム ( $BaO$ )、酸化セシウム ( $Cs_2O$ ) 等を用いる。アルカリ金属の酸化物は、上記したものの中から一種類でもよく二種類以上併用することもできる。本発明では、フィルタ基体のみかけの体積 1 リットルに対し 0.1~5g のパラジウム、0.1~5g のロジウムと、5~25g のアルカリ金属の酸化物とから構成することが好ましい。なお、みかけの体積とは、ハニカムフィルタであれば導入通路および排出通路の容積を含む全体積、フォームフィルタであれば三次元多孔質構造の内部空間を含む全体積を意味する。このうちパラジウムは主として還元性の向上を目的とし、ロジウムは主として触媒活性の生成の抑制および耐久性の向上を目的とし、上記範囲内で担持された場合に最良の性能を発揮する。また上記範囲内でパラジウムとロジウムとは 1 対 1 の比率で担持させることができる。但し、価格を考慮すると、高価なロジウムの比率を少なくすることができる。ここで一般に、パラジウムがロジウムの 10 倍量を超えると、触媒活性の生成

— 7 —

もできる。なおパラジウム、ロジウムおよびアルカリ金属は溶液に溶解又は分散してあればよく、塩化物、硝酸塩に限るものではない。また上記金属を又は分散させる溶媒も水、アルコール、アセトン等種々選択できる。なお各触媒化合物を混合した溶液に、フィルタ基体を浸漬して触媒を一度に担持させてもよい。

#### 〔実施例〕

以下、各実施例により本発明を具体的に説明する。

#### (実施例)

フィルタ基体として、軸方向に平行な多数の通路を有するコーゼライト質のハニカム構造体を用いた。このフィルタ基体は、両端で該通路が開口しており、直径が 30 ミリメートル、長さが 50 ミリメートルであり、排気ガス通路の数が 31 個/CA<sup>2</sup> である。

次に第 1 工程として、γ-アルミナ粉末 100 重量部、アルミナゾル 100 重量部、硝酸アルミニウム 6 重量部および蒸留水 50 重量部とからな

— 9 —

る量が増加する傾向にあり、パラジウムの量がロジウムの量より少なくなると着火性に劣るようになって好ましくない。なお場合によっては、酸化ベリリウム ( $BeO$ )、酸化マグネシウム ( $MgO$ )、酸化カルシウム ( $CaO$ )、酸化ストロンチウム ( $SrO$ )、酸化バリウム ( $BaO$ ) などのアルカリ土類金属の酸化物を併用することもできる。

次に本発明の微粒子捕集浄化フィルタの代表的な製造方法をのべる。まず従来と同様にハニカムフィルタ、フォームフィルタ等のフィルタ基体を形成する。このとき、望ましくはフィルタ基体表面に多孔質のセラミックス担持層を形成しておく。そしてパラジウムとロジウムの塩化物等を含む溶液、および上記アルカリ金属のイオンを含む溶液にフィルタ基体を浸漬し、これによりフィルタ基体の表面に該溶液を含浸させる。その後フィルタ基体を焼成することによって、上記金属を金属酸化物にし、触媒を担持する。なお、焼成温度は過熱 300~1000℃ とする。ここで溶液の濃度を変えることにより触媒担持量を変化させること

— 6 —

るスラリー中に上記フィルタ基体を浸漬し、引き上げて余分の溶液を吹き払った後、120℃ で 3 時間乾燥し、更に 700℃ で 2 時間焼成して、フィルタ基体の排気ガス通路を形成する壁に γ-アルミナからなる多孔質のセラミックス担持層を形成した。

次に第 2 工程として、酸化パラジウム ( $PdO$ ) を 0.04 重量% 含む水溶液を用い、この水溶液中に、γ-アルミナ担持層を形成した上記フィルタ基体を 2 時間浸漬してパラジウムを吸着させ、水素化ホウ素水溶液によって還元した後水洗いした。これによりフィルタ基体のみかけの体積 1 リットルに対して 1g のパラジウムを担持した。

さらにパラジウムを担持した上記フィルタ基体を、酸化ロジウム ( $RhO_3$ ) を 0.04 重量% 含む水溶液に 2 時間浸漬し、水素化ホウ素ナトリウム水溶液によって還元した後水洗いした。さらに 120℃ で 2 時間乾燥し、これによりフィルタ基体のみかけの体積 1 リットルあたり 1g のロ

— 10 —

ジウムを担持した。

次に第3工程としてリチウムイオンを含む溶液に、即ち具体的には硝酸リチウム水溶液に、上記パラジウムおよびロジウムを担持したフィルタ媒体を1分間浸漬し、余分な液滴を吹き払った後約120℃で3時間乾燥し、約600℃で焼成して酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)をフィルタ媒体に担持させて実施例1の微粒子捕集浄化フィルタ(試料a～c)とした。なお、試料a～eの触媒担持量は、第1表に示す。

(実施例2)

実施例2では、実施例1と同様のフィルタ媒体を用い、実施例1と同様の第1工程、第2工程を行なった。そして第2工程を経たフィルタ媒体を、ナトリウムイオンを含む溶液に、具体的には硝酸ナトリウム水溶液に、フィルタ媒体を1分間浸漬し、余分な液滴を吹き払った後、約120℃で3時間乾燥し、約600℃で約2時間焼成し、これにより酸化ナトリウム(Na<sub>2</sub>O)をフィルタ媒体に担持させ、以て実施例2の微粒子捕集浄化フ

— 11 —

ィルタを形成し、これを試料fとした。なお試料fの触媒担持量は第1表に示す。

(比較例)

比較例では、実施例1と同様のフィルタ媒体、前記実施例1と同様の第1工程、第2工程を経て、微粒子捕集浄化フィルタを形成し、これを試料hとした。そのため試料hの触媒にはアルカリ金属の酸化物は含まれていない。

(評価)

上記実施例1の微粒子捕集浄化フィルタの試料a～e、実施例2の微粒子捕集浄化フィルタの試料f、実施例3の微粒子捕集浄化フィルタの試料g、比較例hについて、排気量2200ccの過渡空式ディーゼルエンジンの排気系に取り付け、エンジン回転数2000rpm、トルク3kg・mの条件で3時間運転し、フィルタ中に約0.5gのパテイクュレート捕集した。次にこのパテ

— 13 —

第1表

		触媒担持量 (g/l)			
		白金族		アルカリ土類金属の酸化物	
		Pd	Rh	種類	g/l
実施例1	a	1	1	Li <sub>2</sub> O	0.5
	b	1	1	f	2
	c	1	1	f	5
	d	1	1	f	10
	e	1	1	f	20
	f	2	1	Na <sub>2</sub> O	10
	g	3	1	K <sub>2</sub> O	10
比較例	h	1	1	—	—

ィルタを形成し、これを試料fとした。なお試料fの触媒担持量は第1表に示す。

(実施例3)

実施例2では、実施例1と同様のフィルタ媒体を用い、実施例1と同様の第1工程、第2工程を行なった。そして、第2工程を経たフィルタ媒体を、カリウム(K)イオンを含む溶液に、具体的には硝酸カリウム水溶液に、1分間浸漬し、余分な液滴を吹き払った。その後、約120℃で3時

— 12 —

第2表

		ヒータによるフィルタ加熱温度(℃)					
		400	425	450	475	500	525
パ テ ィ ク ュ レ ー ト i (%) ト	a	—	5	17	76	87	93
	b	—	7	23	78	88	—
	c	—	10	40	83	90	—
	d	—	11	43	84	93	—
	e	3	13	47	86	95	—
	f	2	12	44	81	90	—
	g	3	11	36	83	92	—
	h	—	—	15	74	85	—

ィキュレートが捕集されたフィルタを、第1図に示す実験装置のフィルタセット位置1に配置した。この実験装置は、接続された反応管4及び5と、反応管4を包囲する電気炉6と、ヒータ2に通常する電源7と、熱電対11でフィルタの温度を測定する温度記録計12と、熱電対13及び14でフィルタの温度を測定する温度記録計15と、反応管4内のガス流量計3と、ガス混合機8と、静置計9とを含む構成である。そしてヒータ2によって微粒子捕集浄化フィルタを加熱しつつ、空

— 14 —

と酸素との混合ガスを反応管4及び5の中に入力し、これによりフィルタ基体に付着しているバティキュレート層を燃焼し、加熱温度とバティキュレート燃焼率との関係を測定した。測定結果を第2表に示す。なお、バティキュレートの燃焼率は測定前のバティキュレートの重量をW1とし、測定後のバティキュレートの重量をW2とし、 $(W1 - W2) / W1 \times 100$ の式によって算出した。第2表から明らかなように、アルカリ金属の酸化物を担持させた試料a～gの微粒子捕集浄化フィルタでは、バティキュレートの燃焼率は比較例に比して向上している。特に、フィルタ加熱温度が500℃の場合には、実施例に係る試料c、試料d、試料e、試料f、試料gの燃焼率はいずれも90%以上と高かったが、比較例の試料hの燃焼率は85%と低かった。同様にフィルタ加熱温度が475℃の場合には、試料c、試料d、試料e、試料f、試料gの燃焼率はいずれも81%以上と高かったが、比較例の試料hの燃焼率は74%と低かった。この結果から、アルカリ金属の酸

化物は、フィルタ基体のみかけの体積1リットルあたり5g以上担持させることが好ましいとわかる。又は同じ燃焼率を確保するにあたっては、従来よりも低い温度に加熱すれば足りる。例えば比較例の試料hでは燃焼率を85%にするには500℃でフィルタを加熱する必要があった。しかし実施例の試料c、d、eでは、500℃よりも低い温度に加熱すれば足りる。従ってフィルタ基体が熱衝撃によって破壊することをそれだけ抑え得る。

上記した効果が得られたのは、アルカリ金属の酸化物は、バティキュレートの燃焼を伝播する作用を有することに起因すると推察される。

#### 〔発明の効果〕

本発明の微粒子捕集浄化フィルタでは、従来例に比してバティキュレートの燃焼率が向上する。故に微粒子捕集浄化フィルタの再生処理を効果的に行ない得る。また、同じ燃焼率を得るにあっても、従来よりも低い温度に加熱すれば足り、よって熱衝撃によってフィルタ基体が破壊すること

— 15 —

— 16 —

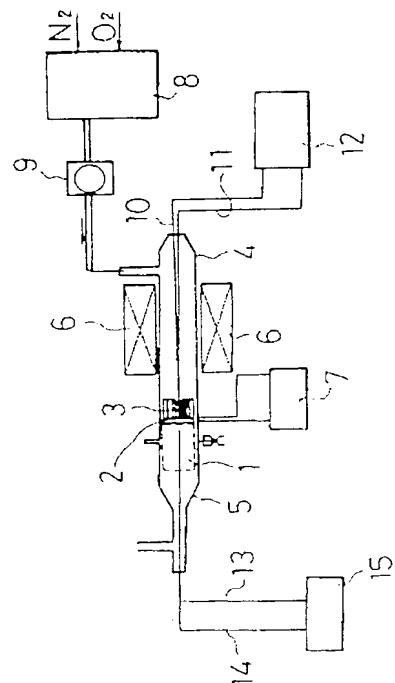
をそれだけ抑制することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はバティキュレート燃焼率と加熱温度との関係を試験する際に用いる実験装置の説明図である。

特許出願人	トヨタ自動車株式会社
代理人	弁理士 大川 宏
同 上	弁理士 藤谷 隆
同 上	弁理士 丸山 明夫

図1



— 17 —